



1755
E. 7.9.
8/8/02
#3

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kunihiro TERASE, et al.

GAU: 1755

SERIAL NO: 10/099,971

EXAMINER:

FILED: March 19, 2002

FOR: HARDENABLE COMPOSITION WITH HIGH STORAGE STABILITY CONTAINING SCALY SILICA PARTICLES AND PROCESS FOR ITS PRODUCTION

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2001-077343	March 19, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - ☐ are submitted herewith
 - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

RECEIVED
JUL 23 2002
TC 1700

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon
Registration No. 24,618

Roland E. Martin
Registration No. 48,082

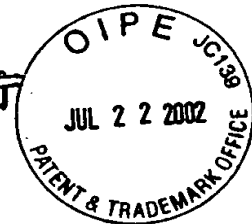


22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

10/099,971

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-077343

[ST.10/C]:

[JP2001-077343]

出 願 人

Applicant(s):

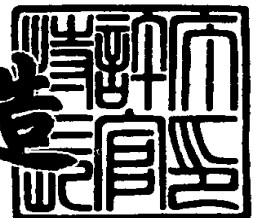
洞海化学工業株式会社

RECEIVED
JUL 23 2002
TC 1700

2002年 3月 8日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3015119

【書類名】 特許願

【整理番号】 20010180

【提出日】 平成13年 3月19日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 B01J 35/02

【発明者】

 【住所又は居所】 福岡県北九州市若松区北湊町13番1号 洞海化学工業株式会社内

 【氏名】 寺瀬 邦彦

【発明者】

 【住所又は居所】 福岡県北九州市若松区北湊町13番1号 洞海化学工業株式会社内

 【氏名】 井上 真樹

【発明者】

 【住所又は居所】 福岡県北九州市若松区北湊町13番1号 洞海化学工業株式会社内

 【氏名】 藤井 淳成

【発明者】

 【住所又は居所】 福岡県北九州市若松区北湊町13番1号 洞海化学工業株式会社内

 【氏名】 小野 英一

【発明者】

 【住所又は居所】 福岡県北九州市若松区北湊町13番1号 洞海化学工業株式会社内

 【氏名】 佐々木 隆好

【特許出願人】

 【識別番号】 390005728

 【氏名又は名称】 洞海化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085947

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 信夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 065940

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 鱗片状シリカ粒子を含有する高い保存安定性を有する硬化性組成物及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鱗片状シリカ粒子を含有する保存安定性の高い硬化性組成物の製造方法であって、

(1) シリカゾル、シリカヒドロゲル、又は含水ケイ酸のいずれかをアルカリ金属塩の存在下に水熱処理し、薄片状シリカの薄片1次粒子が互いに面間が平行的に配向し複数枚重なった葉状シリカ2次粒子が3次的に不規則に重なり合って形成される間隙を有する3次粒子からなる鱗片状シリカ3次凝集体粒子を形成する工程、及び

(2) 当該シリカ3次凝集体粒子を、水性エマルション状態の有機高分子物質の存在下に、湿式で解砕・分散化する工程からなることを特徴とする、葉状シリカ2次粒子から実質的になる積層構造の粒子形態の鱗片状シリカ粒子を含有する保存安定性の高い硬化性組成物の製造方法。

【請求項2】 鱗片状シリカ粒子を含有する保存安定性の高い硬化性組成物の製造方法であって、

(1) シリカゾル、シリカヒドロゲル、又は含水ケイ酸のいずれかをアルカリ金属塩の存在下に水熱処理し、薄片状シリカの薄片1次粒子が互いに面間が平行的に配向し複数枚重なった葉状シリカ2次粒子が3次的に不規則に重なり合って形成される間隙を有する3次粒子からなる鱗片状シリカ3次凝集体粒子を形成する工程、

(2) 当該シリカ3次凝集体粒子を、湿式で解砕・分散化し、葉状シリカ2次粒子とする工程、及び、

(3) 当該葉状シリカ2次粒子を、さらに水性エマルション状態の有機高分子物質の存在下に、湿式で解砕・分散化する工程からなることを特徴とする、葉状シリカ2次粒子から実質的になる積層構造の粒子形態の鱗片状シリカ粒子を含有する保存安定性の高い硬化性組成物の製造方法。

【請求項3】 上記湿式での解砕・分散化を、媒体ビーズを用いる高速機械

攪拌式湿式粉碎装置を用いて行う請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項4】 前記硬化性組成物中の葉状シリカ2次粒子が、層状ポリケイ酸である請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 前記硬化性組成物中の葉状シリカ2次粒子が、X線回折分析での主ピークが、シリカーX及び／又はシリカーYに該当するシリカである請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】 前記水性エマルション状態の有機高分子物質が、アクリル樹脂系、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、スチレン樹脂系、シリコン樹脂系、フッ素樹脂系、塩化ビニル樹脂系及びポリエステル樹脂系からなる群から選ばれる少なくとも1種の単独樹脂系、これらの少なくとも2種以上の共重合樹脂系、または、これらの単独樹脂系と共重合樹脂系とを2種以上混合もしくは複合したものである請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】 鱗片状シリカの薄片1次粒子が互いに面間が平行的に配向し複数枚重なって形成される葉状シリカ2次粒子から実質的になる積層構造の粒子形態の鱗片状シリカ粒子及び有機高分子物質の微粒子が水性媒体中に高分散されている硬化性組成物であり、当該組成物は、JIS K5400に規定する塗料の貯蔵安定性試験において、当該シリカ2次粒子の沈降濃縮が実質的に認められないものであることを特徴とする保存安定性の高い硬化性組成物。

【請求項8】 前記葉状シリカ2次粒子が、層状ポリケイ酸である請求項7に記載の硬化性組成物。

【請求項9】 前記葉状シリカ2次粒子が、X線回折分析での主ピークが、シリカーX及び／又はシリカーYに該当するシリカである請求項7又は8に記載の硬化性組成物。

【請求項10】 前記水性エマルション状態の有機高分子物質が、アクリル樹脂系、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、スチレン樹脂系、シリコン樹脂系、フッ素樹脂系、塩化ビニル樹脂系及びポリエステル樹脂系からなる群から選ばれる少なくとも1種の単独樹脂系、これらの少なくとも2種以上の共重合樹脂系、または、これらの単独樹脂系と共重合樹脂系とを2種以上混合もしくは複合したものである請求項7～9のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項11】 前記硬化性組成物がフローポリッシュ用組成物である請求項7～10のいずれかに記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、葉状シリカ2次粒子及び有機高分子物質を含有する水性の硬化性組成物において、高い保存安定性（耐沈降分離性）を有する硬化性組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

本発明者らは、先に、鱗片状シリカの薄片1次粒子が互いに面間が平行的に配向し複数枚重なって形成される葉状シリカ2次粒子から実質的になり、互いに独立に存在する積層構造の粒子形態を有する鱗片状シリカ粒子及び塗膜形成性の有機高分子物質を含有する水性の硬化性組成物を提案した（例えば、特願平11-351182号を参照。）。

【0003】

当該硬化性組成物中に含有される積層構造の粒子形態を有するシリカ2次粒子は、本発明者らにより初めて創出されたものであって、当該粒子をアクリル樹脂系、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系等の水性エマルジョン状態の有機高分子物質からなる有機塗料に配合し、水性の硬化性組成物として使用する場合は、その特異な粒子形態及びその物性に起因して、形成される塗膜に、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性、耐候性等の優れた特性を付与することができる。また、基本的には、当該粒子は、それ自身で自己造膜性に優れるため、塗膜中で配向し、互いに積み重なった状態で存在するので、塗膜に高い硬度や基体との強い密着性を付与する。

【0004】

しかしながら、惜しむらくは、この葉状シリカ2次粒子と有機高分子物質の微粒子を含有する水性の硬化性組成物は、保存容器中において長期間静置保存中に、当該葉状シリカ2次粒子の沈降現象が生じ、濃縮分離する場合があった。特に

硬化性組成物の液粘度が低い場合には、当該沈降現象が顕著に認められるという問題点があった。

【0005】

この水性の硬化性組成物は、ビルや橋梁等構造物の外壁の塗装用組成物として、又はスーパーマーケット、百貨店、ホテル等商業施設の床用のフローポリッシュ用組成物として有用なものであるが、上記のような構造物の外壁の塗装用として使用したり又は大型の商業施設の床等を塗布処理する場合には、通常当該硬化性組成物は、所謂業務用として、100L～200Lというドラム缶程度の容器に充填され、保存・輸送・供給される。このようなドラム缶程度の容器に充填された硬化性組成物等が倉庫で保管中及び／又は船便で輸送中に、組成物中の葉状シリカ2次粒子が容器底部に沈降した場合には、再度容器を揺動して粒子を再分散させなければならない。しかしながら、実際に塗布を行う現場で、現場の塗布作業員等がそのたびに当該容器を揺動したり攪拌してシリカ粒子を再度舞い上げらせ組成物中に均一に高分散する操作を行うことは、極めて困難である。けだし、上記ドラム缶程度の容器は、相当の重量物となり、片手又は両手で保持し容易に振ることのできる数100mL～数L程度の家庭用の容器を扱うのとは訳が違うのである。

【0006】

このように、保存・輸送中に葉状シリカ2次粒子が沈降濃縮せず、常に高分散状態を保持しうる、すなわち保存安定性の高い硬化性組成物は、特に当該組成物を使用する立場から強く求められている。しかしながら、かかる保存安定性の付与・実現は、実際はそう容易ではない。

【0007】

スラリー中の粒子についてその沈降濃縮を生じにくくするには、当該粒子を粉碎し微粒子とする操作を行えばよいことは、言うまでもなく当業者に公知である。しかしながら、本発明における葉状シリカ2次粒子を単に機械的に強引に粉碎し、微小粒子とした場合は、当該粒子を特徴あらしめている微妙な構造である、鱗片状シリカの薄片1次粒子が互いに面間が平行的に配向し複数枚重なった積層構造自体が、破壊されてしまうという問題が生ずる。当該葉状シリカ2次粒子の

積層構造が破壊されたものは、仮に保存安定性が付与されたとしても、それと引き替えにその最も重要な特性である本来の塗膜形成特性が劣化又は喪失してしまうので、もはや本発明の硬化性組成物を使用する利点は、大幅に低下してしまうと言わざるを得ない。

【0008】

なお、鱗片状シリカ3次凝集体粒子（薄片状シリカの薄片1次粒子が互いに面間が平行的に配向し複数枚重なった葉状シリカ2次粒子が3次元的に不規則に重なり合って形成される間隙を有する鱗片状シリカ3次凝集体粒子）の水スラリーを、特願平11-351182号及び特願2000-206264号に記載したような方法、すなわち、湿式粉碎装置（解砕装置）を用いて葉状シリカ2次粒子へと解砕させる際に、供給水スラリーの当該湿式粉碎装置での通過回数を増加させる方法においては、供給水スラリーを10～20回にわたって繰り返し循環（リサイクル）して解砕しても、葉状シリカ2次粒子は、その積層構造を破壊することなく十分に解砕されず、せいぜい粒径0.5 μ m程度（例えば、レーザー回折／光散乱式粒度分布測定法による。）が限界であり、静置保存時の沈降を完全に押さえることは困難であった。これは、粒径がある程度以下まで小さくなると、解砕された葉状シリカ2次粒子の再凝集現象が発生する等の理由のため、粉碎がそれ以上進行せず、単に粉碎装置での通過回数を増加させる方法では、平均粒子径が上記した値よりも小さい葉状シリカ2次粒子の水スラリーは、安定して得られにくいためと推定される。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高い保存安定性（耐沈降分離性）を有する、葉状シリカ2次粒子及び有機高分子物質を含有する水性の硬化性組成物及びその製造方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明に従えば、以下の発明が提供される。

（1）鱗片状シリカ粒子を含有する保存安定性の高い硬化性組成物の製造方法で

あって、

(i) シリカゾル、シリカヒドロゲル、又は含水ケイ酸のいずれかをアルカリ金属塩の存在下に水熱処理し、薄片状シリカの薄片1次粒子が互いに面間が平行的に配向し複数枚重なった葉状シリカ2次粒子が3次元的に不規則に重なり合って形成される間隙を有する3次粒子からなる鱗片状シリカ3次凝集体粒子を形成する工程、及び

(ii) 当該シリカ3次凝集体粒子を、水性エマルジョン状態の有機高分子物質の存在下に、湿式で解砕・分散化する工程からなることを特徴とする、葉状シリカ2次粒子から実質的になる積層構造の粒子形態の鱗片状シリカ粒子を含有する保存安定性の高い硬化性組成物の製造方法。

【0011】

(2) 鱗片状シリカ粒子を含有する保存安定性の高い硬化性組成物の製造方法であって、

(i) シリカゾル、シリカヒドロゲル、又は含水ケイ酸のいずれかをアルカリ金属塩の存在下に水熱処理し、薄片状シリカの薄片1次粒子が互いに面間が平行的に配向し複数枚重なった葉状シリカ2次粒子が3次元的に不規則に重なり合って形成される間隙を有する3次粒子からなる鱗片状シリカ3次凝集体粒子を形成する工程、

(ii) 当該シリカ3次凝集体粒子を、湿式で解砕・分散化し、葉状シリカ2次粒子とする工程、及び、

(iii) 当該葉状シリカ2次粒子を、さらに水性エマルジョン状態の有機高分子物質の存在下に、湿式で解砕・分散化する工程からなることを特徴とする、葉状シリカ2次粒子から実質的になる積層構造の粒子形態の鱗片状シリカ粒子を含有する保存安定性の高い硬化性組成物の製造方法。

【0012】

(3) 鱗片状シリカの薄片1次粒子が互いに面間が平行的に配向し複数枚重なって形成される葉状シリカ2次粒子から実質的になる積層構造の粒子形態の鱗片状シリカ粒子及び有機高分子物質の微粒子が水性媒体中に高分散されている硬化性組成物であり、当該組成物は、JIS K5400に規定する塗料の貯蔵安定性

試験において、当該シリカ2次粒子の沈降濃縮が実質的に認められないものであることを特徴とする保存安定性の高い硬化性組成物。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】

(シリカの凝集体粒子(3次粒子)生成)

本発明の硬化性組成物の製造方法においては、まず鱗片状シリカ3次凝集体粒子を形成する工程を行う。

【0015】

すなわち、当該工程は、シリカゾル、シリカヒドロゲル、又は含水ケイ酸のいずれかをアルカリ金属塩の存在下に水熱処理し、薄片状シリカの薄片1次粒子が互いに面間が平行的に配向し複数枚重なった葉状シリカ2次粒子が3次元的に不規則に重なり合って形成される間隙を有する3次粒子からなる鱗片状シリカ3次凝集体粒子を形成する工程である。

【0016】

シリカゾルを出発物質とする場合は、シリカ源及びアルカリ源を特定量含むシリカゾルを使用する。シリカゾルとしては、シリカ／アルカリモル比($\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$ 、ここでMeは、Li、NaまたはKなどのアルカリ金属を示す。以下、同じ。)が、 $1.0 \sim 3.4 \text{ mol/mol}$ であるケイ酸アルカリ水溶液を、イオン交換樹脂法あるいは電気透析法などによって脱アルカリしたシリカゾルが好適に使用される。なお、ケイ酸アルカリ水溶液としては、例えば、水ガラスを適宜水で希釈したものなどが好ましい。

【0017】

シリカゾルのシリカ／アルカリモル比($\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$)は、 $3.5 \sim 20 \text{ mol/mol}$ の範囲が好ましく、 $4.5 \sim 18 \text{ mol/mol}$ の範囲がさらに好ましい。また、シリカゾル中のシリカ濃度は、 $2 \sim 20$ 質量%が好ましく、 $3 \sim 15$ 質量%が特に好ましい。

【0018】

シリカゾル中のシリカ粒子径は、平均粒子径を意味し、特に限定するものではないが100nm以下のものが好ましく、そのなかでも20nm以下の所謂活性ケイ酸と称されるものが特に好ましい。また粒径の下限値は、特に限定するものではないが、1.0nm以上のものが好ましい。粒子径が100nmを超えてあまり大きくなると、シリカゾルの安定性が低下するので好ましくない。

【0019】

シリカ粒子径の測定法は、この粒度が測定可能なものであれば特に限定するものではないが、コールターカウンター、レーザー／散乱式粒度分布測定装置、動的光散乱式粒度測定装置等による粒度分布測定あるいは透過型電子顕微鏡により撮影した粒子像サイズのスケール計測などで測定することができる。

【0020】

以上のごときシリカゾルを出発原料とし、これをオートクレーブ等の加熱圧力容器中で加熱して水熱処理を行い、本発明におけるシリカ3次凝集体粒子を生成せしめる。

【0021】

オートクレーブとしては、特にその形式を限定するものではないが、少なくとも加熱手段と攪拌手段、及び好ましくは、温度測定手段を備えたものであればよい。

【0022】

なお、シリカゾルを水熱処理するため、オートクレーブに仕込むに先立って、さらに蒸留水やイオン交換水のごとき精製水を加えることにより、シリカ濃度を所望の範囲に調整することも可能である。

【0023】

水熱処理は、反応速度をできるだけ大きく、かつ、結晶化の進行を小さくするため、150～250℃の温度範囲で行われ、より好ましくは170～220℃である。

【0024】

また、必要な水熱処理の時間は、水熱処理の温度や種晶の添加の有無等により変わりうるが、通常、3～50時間、好ましくは、3～40時間、より好ましく

は5～25時間程度である。

【0025】

なお、水熱処理を効率よく進め、処理時間を短くするためには、その添加は必須ではないが、0.001～1質量%程度の種晶を添加することがより好ましい。種晶としては、シリカーXやシリカーY等をそのまま、または適宜粉碎して用いることができる。

【0026】

水熱処理終了後、水熱処理生成物をオートクレーブより取り出し、濾過、水洗する。水洗処理後の粒子は、10質量%の水スラリーとしたときのpHが5～9であることが好ましく、より好ましいpHは、6～8である。

【0027】

また、出発物質として、シリカヒドロゲルを使用することもできる。これはシリカ3次凝集体粒子であるシリカーX、シリカーY等をより低温度・短時間反応で、クオーツ等の結晶を生成させることなく、しかも収率高く製造することができるため、より好ましい方法である（例えば、特開2000-72432号を参照。）。

【0028】

シリカヒドロゲルは、粒子状シリカヒドロゲルであり、その粒子形状は、真球状（球状）でも不定型粒状でもよく、また、その造粒方法は適宜選択できる。

【0029】

球状のシリカヒドロゲルの場合を例として示すと、シリカヒドロゾルを石油類その他の媒体中で、球形状に固化せしめて生成してもよいが、好ましくは、特公昭48-13834号に記載されているように、ケイ酸アルカリ水溶液と鉍酸水溶液を混合して、シリカゾルを短時間で生成させると同時に、気体媒体中に放出し、気体中でゲル化させる方法により製造されるものである。

【0030】

すなわち、ケイ酸アルカリ水溶液と鉍酸水溶液とを、放出口を備えた容器内に別個の導入口から導入して瞬間的に均一混合し、 SiO_2 濃度換算で130g/l以上、pH7～9であるシリカゾルを生成せしめ、これを、上記放出口から、

空気等の気体媒体中に放出させ、空中でゲル化させるのである。これを水を張った熟成槽に落下せしめて数分～数十分熟成させ、酸を添加・水洗して球状のシリカヒドロゲルとする。

【0031】

当該シリカヒドロゲルは、粒径がよく揃った粒径2～10mm程度の透明で弾力性を有する球状粒子であり、一例では、 SiO_2 に対して重量比で約4倍もの水を含有している（すなわち、 SiO_2 20質量%、水分80質量%程度）ものである。

【0032】

本発明で利用できるシリカヒドロゲル中の SiO_2 濃度は、15～75質量%（すなわち、水分量85～25質量%）のものが好ましい。

【0033】

このようなシリカヒドロゲルを出発原料とし、上記シリカゾルを使用する場合と同様にして、オートクレーブ等の加熱圧力容器中で加熱して水熱処理を行い、本発明におけるシリカ3次凝集体粒子を生成させる。なお、球状シリカヒドロゲルをそのまま使用してもよいが、好ましくは、粉碎または粗粉碎して、粒径0.1～6mm程度としてもよい。

【0034】

なお、シリカヒドロゲルを水熱処理するために、オートクレーブに仕込む場合、蒸留水やイオン交換水のごとき精製水を加えることにより、シリカヒドロゲル濃度を所望の範囲に調整することが好ましい。オートクレーブ内の処理液中の総シリカ濃度は、攪拌効率、結晶生長速度、収率等を考慮して選択されるが、通常、全仕込み原料基準で SiO_2 として1～30質量%、好ましくは10～20質量%である。ここで、処理液中の総シリカ濃度とは、系内の総シリカ濃度を意味し、シリカヒドロゲル中のシリカのみでなく、アルカリ金属塩としてケイ酸ナトリウム等を使用した場合は、これにケイ酸ナトリウム等により系に持ち込まれるシリカをも加えた値である。

【0035】

水熱処理においては、シリカヒドロゲルにアルカリ金属塩を共存させ、処理液

のpHをアルカリ側に調節し、シリカ溶解度を適度に大きくし、所謂Ostwaldの熟成に基づく晶析速度を高め、シリカヒドロゲルのシリカーX等への変換を促進させることが好ましい。

【0036】

ここでアルカリ金属塩とは、水酸化アルカリ、ケイ酸アルカリまたは炭酸アルカリ等を意味する。アルカリ金属としては、Li、Na、またはKが好ましい。系のpHとしては、好ましくはpH7以上、より好ましくはpH8~13、さらに好ましくはpH9~12.5である。

【0037】

好ましいアルカリの量を、シリカ／アルカリモル比($\text{SiO}_2/\text{Me}_2\text{O}$)で表示すれば、4~15mol/molの範囲であり、7~13mol/molの範囲がさらに好ましい。なお、上記したように、シリカは、系内の処理液中の総シリカ量を示し、シリカヒドロゲルのシリカに、ケイ酸ナトリウム等により系に持ち込まれるシリカをも加えた値である。

【0038】

水熱処理は、150~220℃の温度範囲で行われ、好ましくは160~200℃、もっとも好ましくは170~195℃である。

【0039】

また、必要な水熱処理の時間は、水熱処理の温度や種晶の添加の有無等により変わりうるが、通常、3~50時間、好ましくは、5~40時間、より好ましくは5~25時間程度、さらに好ましくは5~12時間程度である。

【0040】

なお、水熱処理を効率よく進め、処理時間を短くするためには、その添加は必須ではないが、原料シリカヒドロゲルの仕込み量に対して、0.001~1質量%程度の種晶を添加することがより好ましい。種晶としては、シリカゾルを使用する方法と同じく、シリカーXやシリカーY等をそのまま、または、適宜粉碎して用いることが好ましい。

【0041】

水熱処理終了後、シリカゾルを使用する方法と同じく、水熱処理生成物をオー

トクレープより取り出し、濾過、水洗してpHを調整する。

【0042】

以上のごとくして、シリカゾルやシリカヒドロゲルを水熱処理して得られる水熱処理生成物のケーキを、濾過・水洗した状態の粒子を、走査型電子顕微鏡（以下「SEM」と略記する。）を用いて観察すると、個々の葉状2次粒子が3次元的に不規則に重なり合って形成される間隙を有する3次粒子であるシリカ凝集体粒子を形成していることが識別できる。これがシリカ3次凝集体粒子である。

【0043】

しかしながら、後記するように、SEMでは、極薄片粒子である1次粒子は識別できず、極薄片粒子である1次粒子が、面間が平行的に配向して複数枚重なった葉状2次粒子だけが識別できる。一方、透過型電子顕微鏡（以下「TEM」と略記する。）を用いて観察すると、電子線が一部透過するような極薄片粒子である1次粒子が識別できる。この葉状2次粒子が本発明の葉状シリカ2次粒子であり、当該1次粒子が互いに面間が平行的に複数重なったもので形成されていることが識別できる。なお、1次粒子が層状に重なっている葉状2次粒子から、その構成単位である薄片状の当該1次粒子を1枚ずつ剥離し、単離することはきわめて困難である。すなわち1次粒子の層状の重なりにおいて、各層間の結合は極めて強固であって完全に融合一体化しており、従って本発明における葉状2次粒子は、もはやそれ以上1次粒子に解砕することは困難なのである。

【0044】

葉状シリカ2次粒子の微粉末をエポキシ樹脂に埋包し、ウルトラミクロトームで超薄切片を作成して、TEMで観察したところ、薄片1次粒子の厚みは、1～10nm程度と極めて薄いものである。

【0045】

また、葉状シリカ2次粒子は、この薄片1次粒子が、平行的に、規則的に積層している部分が多いが、部分的に積層が不規則なことにより間隙幅1～100nm程度の間隙の存在が認められるものである。

【0046】

なお、上記のように出発原料として、シリカゾル、シリカヒドロゲルを用いる

方法以外に、含水ケイ酸（所謂ホワイトカーボン等）を用いても同様な方法で本発明におけるシリカ3次凝集体粒子を合成することができる。

【0047】

（シリカ3次凝集体粒子の解砕・分散化）

本発明においては、上記のごとくして得られたシリカ3次凝集体粒子を、水性エマルション状態の有機高分子物質の存在下に、湿式で解砕・分散化する。

【0048】

本発明者らがすでに提案しているように、水スラリー状態のシリカ3次凝集体粒子を湿式で解砕・分散化することにより、基本的に葉状シリカ2次粒子を得ることはできるのであるが、この方法では、すでに述べたように、いくら解砕・分散化を繰り返し行ったとしても、耐沈降分離性が高い充分に微小な粒径の葉状シリカ2次粒子を得ることは困難なのである。これに対し、本発明においては、水性エマルション状態の有機高分子物質の存在下に、シリカ3次凝集体粒子を湿式で解砕・分散化し小粒子化することを特徴とする。

【0049】

水性エマルション状態の有機高分子物質とは、塗膜形成性の有機高分子物質の水性エマルションであれば、特に限定されるものではなく、例えば、塗料、コーティング剤などに使用されるアクリル樹脂系、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、スチレン樹脂系、シリコン樹脂系、フッ素樹脂系、塩化ビニル樹脂系及びポリエステル樹脂系からなる群から選ばれる少なくとも1種の単独樹脂系、これらの少なくとも2種以上の共重合樹脂系、また、これらの単独樹脂系と共重合樹脂系とを2種以上混合もしくは複合したものである。

【0050】

水性エマルション状態の有機高分子物質における当該有機高分子物質の粒子形状は、球状等の等方形、異方形等いずれであっても構わないが、球状が最も好ましい。有機高分子物質の平均粒子径としては、1～300nmが好ましく、10～200nmがより好ましい。

【0051】

湿式解砕前の液中において、すなわち解砕装置に供給される液中において、シ

リカ3次凝集体粒子に対し共存させるべき水性エマルション状態の有機高分子物質は、シリカ3次凝集体粒子に対して、有機高分子物質：シリカ3次凝集体粒子との固形分換算の比率として、2～98質量%：98～2質量%が好ましく、20～80質量%：80～20質量%がより好ましく、30～70質量%：70～30質量%が最も好ましい。共存させるべき有機高分子物質の量がこれより少ないと、シリカ3次凝集体粒子から充分微細なシリカ2次粒子まで解砕することが出来ず、有機高分子物質の量が多すぎると、得られる硬化性組成物中のシリカ2次粒子の含有量が少なくなり、塗膜に十分な硬度や密着性等の膜質向上効果を付与することができない。

【0052】

なお、シリカ3次凝集体粒子と水性エマルション状態の有機高分子物質とが、共存する湿式解砕前の液中の有機高分子物質の固形分換算濃度としては、1～70質量%が好ましい。

【0053】

シリカ3次凝集体粒子に対し水性エマルション状態の有機高分子物質を共存させるには、上記した、水熱合成・濾過・水洗して得られる湿ケーキ状態のシリカ3次凝集体粒子を、水を添加してリパルプし、当該シリカ3次凝集体粒子のスラリーとし、これを、水性エマルション状態の有機高分子物質に添加・混合すればよい。なお、上記の水でリパルプしたシリカ3次凝集体粒子の水スラリーから、媒体流動層乾燥装置などを用いて、一旦、シリカ3次凝集体粒子の乾燥微粉末を得て、これを、水性エマルション状態の有機高分子物質に添加混合してもよい。

【0054】

湿式解砕に用いる装置としては、粉碎媒体を用いて機械的に高速攪拌する方式の湿式ビーズミル、湿式ボールミルなどの湿式粉碎装置（解砕装置）が好ましい。その際に、鱗片状シリカ3次凝集体粒子を、葉状シリカ2次粒子に解砕するとともに、生成した当該葉状シリカ2次粒子を、その基本的な積層構造を極力粉碎・破壊しないように、解砕・分散化することが望ましく、このためには、直径0.2～1.0mmのアルミナ又はジルコニア等の媒体ビーズを用いる湿式ビーズミルが特に好ましい。

【0055】

上記のようにして調製されたシリカ3次凝集体粒子と、水性エマルション状態の有機高分子物質とが共存する湿式解砕前の液を、上記のような湿式解砕装置に供給して、鱗片状シリカ3次凝集体粒子をその2次粒子にまで解砕処理する。

かくして、得られるスラリーは、3次粒子を実質的に含まない、薄片1次粒子が互いに面間が平行的に配向して複数枚重なった葉状シリカ2次粒子と水性エマルション状態の有機高分子物質とが、高分散した保存安定性の高い本発明の硬化性組成物のスラリー液となるのである。

【0056】

上記の方法で得られた硬化性組成物中の葉状シリカ2次粒子を含む粒子の粒径をレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（例えば、堀場製作所製、LA-920型）を用いて測定すると、20～1000nm程度にまで極めて微細に解砕されていることが確認できる。

【0057】

また、図1は、後記する実施例4のアクリル樹脂系水性エマルションの樹脂粒子と葉状シリカ2次粒子を含む硬化性組成物の粒子のTEM写真であるが、微小な球形のエマルション状態の有機高分子粒子Aと、これに対して鱗片形状の葉状シリカ2次粒子Bとは、明確に区別ができる。具体的には、当該シリカ2次粒子は、葉状の形状であって、その面径は、TEM上では、50～800nm程度であり、当該葉状シリカ2次粒子を構成する薄片1次粒子の重なり枚数は、数枚程度（1枚の厚みは、1～10nm程度）と観察される。なお、有機高分子粒子の粒径は、TEM上では20～200nm程度である。

【0058】

また、葉状シリカ2次粒子以外に、一部分、薄片1次粒子そのもの（すなわち重なりが無い一枚のもの）が混ざっていることも観察される。

【0059】

以上述べた方法の代わりに、当該シリカ3次凝集体粒子を、有機高分子物質の粒子の存在なしに、湿式で解砕・分散化し、葉状シリカ2次粒子とする工程をまず行い、得られた葉状シリカ2次粒子を、さらに、上記した方法に準じて水性エ

マルション状態の有機高分子物質の存在下に、湿式で解砕・分散化することによっても、葉状シリカ2次粒子から実質的になる積層構造の粒子形態の鱗片状シリカ粒子を含有する保存安定性の高い硬化性組成物が得られる。

【0060】

(葉状シリカ2次粒子)

当該鱗片状シリカ粒子は、本発明者らにより提案された新規な粒子形態を有するシリカであって、鱗片状シリカの薄片1次粒子が互いに面間が平行的に配向し複数枚重なって形成される葉状シリカ2次粒子から実質的になり、互いに独立に存在する積層構造の粒子形態を有する鱗片状シリカ粒子である。以下、念のためその特徴的な物性をまとめておく。

【0061】

当該粒子の粒子径は、特に限定するものではないが、本発明で使用する場合は、通常1～1000nm程度、好ましくは10～1000nm程度である。ここで、粒子径の測定方法として、レーザー回折／散乱式粒度測定装置（例えば、堀場製作所製、LA-920型）、動的光散乱式粒度分布測定装置（例えば、堀場製作所製、LB-500型）、或いはコールターカウンター（例えば、コールターエレクトロニクス社製、MA-II型）等で粒子径の範囲に応じて適宜適用することにより測定される。

【0062】

本発明における葉状シリカ2次粒子の基本物性は、以下のとおりである。

当該シリカ2次粒子におけるシリカのX線回折のスペクトルとしては、米国のASTM (American Society for Testing and Materials) に登録されているカード（以下単にASTMカードと称する。）番号16-0380に該当する $2\theta = 4.9^\circ$ 、 26.0° 、及び 28.3° の主ピークを特徴とするシリカーX及び／又はASTMカード番号31-1233に該当する $2\theta = 5.6^\circ$ 、 25.8° 及び 28.3° の主ピークを特徴とするシリカーYからなるシリカである。上記以外のピークとしては、シリカーXの場合は、ASTMカード番号31-1234、37-0386、シリカーYの場合は、ASTMカード番号35-63、25-1332などのピークが認められるものである。

【0063】

当該シリカの酸水溶液及びアルカリ水溶液に対する20℃での飽和溶解度は低い。すなわち、溶解 SiO_2 濃度は、10質量%の HCl 水溶液に対しては、0.008質量%、イオン交換水に対しては、0.006質量%、5質量% NaOH 水溶液に対しては、0.55質量%、10質量% NaOH 水溶液に対しては、0.79質量%であり、酸、アルカリのいずれに対しても、小さな溶解度であり、耐酸性、耐アルカリ性を有することを示す。特に、シリカゲルやコロイダルシリカに比較して、非常に小さなアルカリ水溶液への溶解度であり、耐アルカリ性を有することを示す。

【0064】

本発明においては、鱗片状シリカ粒子としては、いわゆる層状ポリケイ酸またはその金属の塩と総称されるシリカであることが最も好ましい。ここで層状ポリケイ酸とは、基本構成単位が SiO_4 四面体だけからなるシリケート層構造のポリケイ酸を云う。

【0065】

なお、上記したシリカーX及びシリカーYは、A.HeydemannやB.A.Mitsyukらによって、最初に報告され、彼らによりこう呼ばれた名前であるが、後年、これらは、実は、いわゆる層状ポリケイ酸またはその塩と総称されるものの一種に該当するものであることが明らかになっている。

【0066】

層状ポリケイ酸又はその塩とは、例えばシリカーX、シリカーY、ケニアアイト、マガディアイト、マカタイト、アイラアイト、カネマイト、オクトシリケート等であり、例えば層状ポリケイ酸塩を酸処理することによりケイ酸塩中のアルカリ金属等が水素イオンでイオン交換されたH型のものや、当該酸処理前のアルカリ金属塩等の塩型のものなどの総称である。なお、本発明において層状ポリケイ酸とは、上記H型及びアルカリ金属等の塩型の両者を意味する。

【0067】

本発明においては、アルカリ金属塩型の層状ポリケイ酸塩とアルカリ金属塩型の層状ポリケイ酸塩の両者を使用できるが、両者を比較した場合には、アルカリ

金属塩型の層状ポリケイ酸塩は、pHが高アルカリ性であり、H型層状ポリケイ酸は、pHが中性に近いので、本発明においては、H型層状ポリケイ酸の方が、より適している。

【0068】

好ましく使用できるH型層状ポリケイ酸としては、硫酸、塩酸、水酸化ナトリウム、塩化ナトリウム水溶液などを滴定液として用いる滴定法（例えば、特開昭60-161319号を参照。）で測定された酸性度（1モルの SiO_2 当たりに対して、滴定しうる H^+ イオンのミリモルで表示）が、0.01～70ミリモル H^+ /モル SiO_2 程度のものが好ましく、0.01～50ミリモル H^+ /モル SiO_2 がさらに好ましく、0.01～20ミリモル H^+ /モル SiO_2 程度のものが最も好ましい。

【0069】

一方、層状ポリケイ酸塩中に残存するナトリウムを、 SiO_2 換算の単位質量あたりのナトリウムの質量ppmを測定して表示した場合は、 SiO_2 換算質量あたりのナトリウムが、1～27000ppm程度が好ましく、1～20000ppm程度がさらに好ましく、1～8000ppm程度のものが最も好ましい。

【0070】

上記層状ポリケイ酸は、通常、鱗片状粒子（実際は、極薄片1次粒子が積層した2次粒子である。）が不規則に重なり合って形成される間隙を有するシリカ3次凝集体粒子であるので、水スラリー状態で、本発明者が先に提案した機械的解砕法を適用することにより、同様にして、葉状シリカ2次粒子が得られ、好適に使用できる。なお、層状ポリケイ酸から得られる葉状シリカ2次粒子の中では、シリカーX、シリカーY、H型ケニアアイト、H型マガディアイトなどが、最も本発明に適している。

【0071】

【作用】

媒体ビーズを用いる高速攪拌式の湿式粉砕装置（解砕装置）を用いて葉状シリカ2次粒子へと解砕させる場合に、水性エマルジョン状態の有機高分子物質を共存させた状態で行うと、葉状シリカ2次粒子の微細粒子への解砕がスムーズに行

われる理由は、以下のものであろうと推測される。すなわち、シリカ2次粒子とともに共存している有機高分子は、可塑性を有する有機高分子物質の微粒子であって、その粒子径は1～300nmで、粒子形状は一般的には球形状のものである。図1に示したように、当該有機高分子物質粒子の粒径は、シリカ2次粒子に対して遙かに小さい。

【0072】

本発明における葉状シリカ2次粒子は、薄片1次粒子が積層して形成されているものであり、薄片1次粒子同士は互いに固着して、基本的には、そう容易には剥離し難いものである。しかして、この薄片1次粒子は、これが完全な平板状でなく、ある程度の曲がりやねじれを伴うものであるため、この積層構造は、ある程度不規則なものとなり、従って、層間には、1～100nm程度の多数の間隙が存在している。解砕工程においては、当該有機高分子粒子は、媒体ビーズによる衝撃力を受けて葉状シリカ2次粒子に衝突するとともに、当該積層構造の当該間隙に入り込み、この不規則な層間の重なりを、押し広げると考えられる。いわば、当該有機高分子粒子は、当該間隙中で楔のような働きをして、規則的に積層している層間までも、比較的効率良く、劈開することができるものと推察している。

【0073】

【実施例】

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

〔合成例1〕（シリカヒドロゲルを出発原料とするシリカ3次凝集体粒子の製造）

出発原料であるシリカヒドロゲルは、ケイ酸ナトリウムをアルカリ源として次のようにして調整した。すなわち、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3.0$ （モル比）、 SiO_2 濃度21.0質量%であるケイ酸ナトリウム水溶液2000ml/minと、硫酸濃度20.0質量%の硫酸水溶液とを、放出口を備えた容器内に別個の導入口から導入して瞬間的に均一混合して、放出口から空中に放出される液のpHが7.5～8.0になるように2液の流量比を調整し、均一混合されたシリカゾル液を放出口から連続的に空気中に放出させた。放出された液は、空気中で球

形液滴となり、放物線を描いて約1秒間滞空する間に空中でゲル化した。落下地点には、水を張った熟成槽を置いておき、ここに落下せしめて熟成させた。

【0074】

熟成後、pHを6に調整し、さらに十分水洗して、シリカヒドロゲルを得た。得られたシリカヒドロゲル粒子は、粒子形状が球形であり、平均粒子径が6mmであった。このシリカヒドロゲル粒子中の SiO_2 質量に対する水の質量比率は、4.55倍であり、シリカヒドロゲル粒子中の残存ナトリウムは、110ppmであった。

【0075】

上記シリカヒドロゲル粒子を、ダブルロールクラッシャーを用いて平均粒子径2.5mmに粗粉碎し、水熱処理し、鱗片状シリカ3次凝集体粒子の形成に用いた。

【0076】

容量50000mlのオートクレーブ（電気加熱式、アンカー型攪拌羽根付き）に、系内の総 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比が12.0なるように、上記粒径2.5mmのシリカヒドロゲル（ SiO_2 18質量%）23.7kg及びケイ酸ナトリウム水溶液（ SiO_2 28.75質量%、 Na_2O 9.3質量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3.17$ （モル比））5.5kgを仕込み、これにイオン交換水を10.7kgを加え、50rpmで攪拌しながら185℃で8時間水熱処理を行った。系内の総シリカ濃度は、 SiO_2 として15質量%であった。

【0077】

水熱処理後のスラリーは、濾布式縦型遠心分離機（東興機械社製、TU-18型）を用いて濾過水洗を行い、有姿含水率69.7質量%（固形分濃度30.3質量%）のシリカの湿ケーキを得た。

【0078】

上記湿ケーキに水を添加してリパルプし、 SiO_2 濃度7.0質量%のシリカのスラリーとした後、媒体流動層乾燥機（大川原製作所社製、SFD-MINI型）を用いて、熱風温度300℃で乾燥し、5.6kgの乾燥微粉末を得た。

【0079】

粉末X線回折スペクトルにより生成微粉末についての生成相の同定を行ったところ、X線回折スペクトルとして、ASTMカード番号16-0380に該当する $2\theta = 4.9^\circ$ 及び 26.0° の主ピークを特徴とするシリカ-Xの主ピーク以外にASTMカード番号31-1234、37-0386に該当するピークが認められた。

【0080】

生成粒子の形態をTEMで観察したところ、鱗片状の薄片1次粒子が互いに面間が平行的に配向し、複数枚重なって葉状シリカ2次粒子が形成されていることが観察された。

【0081】

一方、生成粒子の形態をSEMで観察したところ、上記1次粒子は識別できず、上記の葉状シリカ2次粒子が1次粒子であるかのごとくに観察された。当該葉状粒子の形状は鱗片状であり、これが不規則に重なり合って多数の間隙（空隙またはポケット）を有するシリカ3次凝集体粒子が形成されていることが観察された。これが本発明におけるシリカ3次凝集体粒子である。

【0082】

SEMで観察されるこの葉状粒子（TEMでは、2次粒子に該当）の部分の平均厚さ $0.06\mu\text{m}$ に対し、当該厚さに対する板の平均最長長さは、 $5.4\mu\text{m}$ でそのアスペクト比は90、板の平均最小長さは $1.6\mu\text{m}$ で、アスペクト比は27であった。

【0083】

この微粉末（シリカ3次凝集体粒子）の平均粒子径をコールターカウンター（コールターエレクトロニクス社製、MA-II型、アパーチャーチューブ径 $50\mu\text{m}$ （以下の合成例、実施例において同じ））を用いて測定したところ、 $6.1\mu\text{m}$ であった。

【0084】

〔合成例2〕（シリカヒドロゲルを出発原料とするシリカ3次凝集体粒子の製造）

出発原料のシリカヒドロゲルは、NaOHをアルカリ源として次のようにして

調整した。すなわち、 $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 3.0$ (モル比)、 SiO_2 濃度 21.0 質量%であるケイ酸ナトリウム水溶液 2000 ml/min と、硫酸濃度 20.0 質量%の硫酸水溶液とを、放出口を備えた容器内に別個の導入口から導入して瞬間的に均一混合して、放出口から空中に放出される液の pH が 7.5 ~ 8.0 になるように 2 液の流量比を調整し、均一混合されたシリカゾル液を放出口から連続的に空気中に放出させた。放出された液は、空気中で球形液滴となり、放物線を描いて約 1 秒間滞空する間に空中でゲル化した。落下地点には、水を張った熟成槽を置いておき、ここに落下せしめて熟成させた。

【0085】

熟成後、pH を 6 に調整し、さらに十分水洗して、シリカヒドロゲルを得た。得られたシリカヒドロゲル粒子は、粒子形状が球形であり、平均粒子径が 6 mm であった。このシリカヒドロゲル粒子中の SiO_2 質量に対する水の質量比率は、4.38 倍であり、シリカヒドロゲル粒子中の残存ナトリウムは、112 ppm であった。

【0086】

上記シリカヒドロゲル粒子を、ダブルロールクラッシャーを用いて平均粒子径 2.5 mm に粗粉碎して、次工程の水熱処理工程に用いた。

【0087】

容量 5000 ml のオートクレーブ (電気加熱式、アンカー型攪拌羽根付き) に、系内の総 $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ モル比が 11.0 なるように、上記粒径 2.5 mm のシリカヒドロゲル (SiO_2 18.6 質量%) 2688 g 及び水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH 48.5 質量%) 126 g を仕込み、これにイオン交換水を 1186 g を加え、種晶 0.5 g を添加して、20 rpm で攪拌しながら 180℃ で 12 時間水熱処理を行った。系内の総シリカ濃度は、 SiO_2 として 12.5 質量%であった。

【0088】

水熱処理後のスラリーは、濾布式縦型遠心分離機 (東興機械社製、TU-18 型) を用いて濾過水洗を行い、有姿含水率 66.7 質量% (固形分濃度 33.3 質量%) のシリカの湿ケーキを得た。

【0089】

上記湿ケーキに水を添加してリパルプし、 SiO_2 濃度7.0質量%のシリカのスラリーとした後、媒体流動層乾燥機（大川原製作所社製、SFD-MINI型）を用いて、熱風温度300℃で乾燥し、408gの乾燥微粉末を得た。

【0090】

生成微粉末を粉末X線回折スペクトルにより生成微粉末についての生成相の同定を行ったところ、X線回折スペクトルとして、ASTMカード番号31-1233に該当する $2\theta = 5.6^\circ$ 及び 25.8° の主ピークを特徴とするシリカ-Yの主ピーク以外にASTMカード番号35-63、25-1332に該当するピークが認められた。

【0091】

生成粒子の形態をTEMで観察したところ、鱗片状の薄片1次粒子が互いに面間が平行的に配向し、複数枚重なって葉状シリカ2次粒子が形成されていることが観察された。

【0092】

一方、生成粒子の形態をSEMで観察したところ、上記1次粒子は識別できず、上記の葉状シリカ2次粒子が1次粒子であるかのごとくに観察された。当該葉状粒子の形状は鱗片状であり、これが不規則に重なり合って多数の間隙（空隙またはポケット）を有するシリカ3次凝集体粒子が形成されていることが観察された。

【0093】

このSEMで観察されるこの葉状粒子（TEMでは、2次粒子に該当）の部分の平均厚さ $0.07\mu\text{m}$ に対し、当該厚さに対する板の平均最長長さは、 $6.0\mu\text{m}$ でそのアスペクト比は86、板の平均最小長さは $1.8\mu\text{m}$ で、アスペクト比は26であった。

【0094】

また、この微粉末の平均粒子径をコールターカウンター（コールターエレクトロニクス社製、MA-II型）を用いて測定したところ、 $6.5\mu\text{m}$ であった。

【0095】

〔実施例1〕（合成例1のシリカ3次凝集体粒子の湿ケーキから葉状シリカ2次粒子を含む硬化性組成物の製造）

（1）合成例1に示した遠心分離機による濾過・水洗後のシリカ3次凝集体粒子の湿ケーキ1650g（固形分濃度：30.3質量％）にイオン交換水を加えてリパルプし、さらに水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH調整したシリカ3次凝集体粒子の水スラリー（固形分15質量％、pH8.5）3333gを調製した。このスラリーの状態では、コールターカウンターによる平均粒径は7.2 μ mであり、B型粘度計による粘度は、0.010Pa \cdot sであった。当該スラリーの水分を蒸発乾固させた後、乾燥固体中のシリカ及びナトリウムを分析したところ、SiO₂単位質量基準のナトリウム量は、13200ppmであった。

【0096】

（2）次に、上記のシリカ3次凝集体粒子の水スラリー3333gに、旭電化社製、ウレタン樹脂系水性エマルジョン（商品名：HUX-350、樹脂固形分濃度30質量％、pH8.5）1667gを加え、攪拌羽根付きの攪拌槽で攪拌して、混合スラリー液を調整した。

【0097】

このスラリー液を、媒体攪拌ビーズミル（シンマルエンタープライゼズ社製、ダイノームILKD-LPILOT A型（ベッセル容量1.4L、直径0.5mmジルコニアビーズ70％充填））装置を使用して、シャフト回転数3400rpm、流量10L/hで、7時間連続循環させ、当該シリカ3次凝集体粒子を水性エマルジョン状態の有機高分子物質であるウレタン樹脂の存在下に、葉状シリカ2次粒子への解砕・分散化を行った。

【0098】

上記解砕・分散処理後の水スラリー中の樹脂濃度は、11.3質量％、葉状シリカ2次粒子濃度は、11.3質量％であり、固形分換算濃度比率は、樹脂：シリカ＝50％：50％であった。

【0099】

（3）解砕・分散化後の水スラリー中にはTEMで観察すると3次凝集体粒子は実質的に認められず2次粒子のみが認められた。またスラリー中の微粒子の粒子

径を、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所製、LA-920型）を用いて、シリカの相対光学屈折率（基準：水の屈折率）1.10という設定下で平均粒子径を測定した結果、葉状シリカ2次粒子を含む粒子の平均粒子径は、130nmであった。また、このスラリーの粘度を、B型粘度計で測定したところ、0.047Pa・sであった。なお、葉状シリカ2次粒子を含む粒子の粒径は、50～1000nmに分布していた。

【0100】

(4)

①上記の解砕・分散化後のスラリー、すなわち、葉状シリカ2次粒子を含有する硬化性組成物の加温貯蔵安定性を、JIS K5400に定めてある方法により、35℃、90日間、静置保存して調べた。35℃、90日間、静置保存した後の液の状態を観察したが、容器底部にシリカの沈降堆積は、全く認められなかった。

【0101】

②また、ガラス板（ソーダライムガラス、70mm×150mm×2mm厚み）を用意し、上記の加温保存安定性試験の前後の硬化性組成物を、バーコーター塗布法（JIS K5400）で#80バーコーター（江藤機械社製）を用いて、それぞれ塗布し、室温で24時間乾燥して、それぞれ乾燥硬化塗膜の試験片とした。塗布量は、固形分換算で約20g/m²とした。

【0102】

加温保存安定性試験の前後の硬化性組成物を用いて得られた乾燥硬化塗膜の評価を行ったところ、加温保存安定性試験前後の組成物について、得られた塗膜の外観は、いずれも平滑であり、差は認められなかった。

【0103】

③さらに加温保存安定性試験の前後の硬化性組成物を用いて、JIS K5400に準拠し、鉛筆硬度、基盤目剥離試験を行った（以下の実施例で同じ。）。

【0104】

また塗膜の透明性を、ヘイズメーター（日本電色工業社製、濁度計、NPH-2000型）で測定した（以下の実施例で同じ。）。

結果を表1に示した。

【0105】

【表1】

	鉛筆硬度	基盤目剥離試験	ヘイズ
加温保存安定性試験 前	4H	10点	16.93
加温保存安定性試験 後	4H	10点	16.91

【0106】

表から明らかなように、硬化性組成物の鉛筆硬度、基盤目剥離性（密着性）は保存後に劣化しておらず、その造膜性が変わらないことを示す。また、ヘイズが低下していないことは、2次粒子の積層構造の粒子形態が破壊されておらず、当該粒子は膜中で配向していることを示す。

【0107】

【実施例2】（合成例2のシリカ3次凝集体粒子の湿ケーキから葉状シリカ2次粒子を含む硬化性組成物の製造）

（1）合成例2に示した遠心分離機による濾過・水洗後のシリカ3次凝集体粒子の湿ケーキ1500g（固形分濃度：33.3質量%）にイオン交換水を加えてリパルプし、さらに水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH調整したシリカ3次凝集体粒子の水スラリー（固形分15質量%、pH8.5）3333gを調製した。このスラリーの状態では、コールターカウンターによる平均粒径は7.2 μ mであり、B型粘度計による粘度は、0.010Pa・sであった。当該スラリーの水分を蒸発乾固させた後、乾燥固体中のシリカ及びナトリウムを分析したところ、SiO₂単位質量基準のナトリウム量は、13000ppmであった。

【0108】

（2）次に、上記のシリカ3次凝集体粒子の水スラリー3333gに、大日本インキ化学工業社製、アクリル樹脂系水性エマルジョン（商品名：ボンコート4001、樹脂固形分濃度50質量%、pH8.4）1000gを加え、イオン交換水667gを添加して、攪拌羽根付きの攪拌槽で攪拌して、混合スラリー液を調

整した。

【0109】

このスラリー液を、媒体攪拌ビーズミル（シンマルエンタープライゼズ社製、ダイノミルKDL-PILLOT A型（ベッセル容量1.4L、直径0.5mmジルコニアビーズ70%充填））装置を使用して、シャフト回転数3400rpm、流量10L/hで、2時間連続循環させ、当該シリカ3次凝集体粒子を水性エマルション状態の有機高分子物質であるアクリル樹脂の存在下に、葉状シリカ2次粒子への解砕・分散化を行った。

【0110】

上記解砕・分散処理後の水スラリー中の樹脂濃度は、11.3質量%、葉状シリカ2次粒子濃度は、11.3質量%であり、固形分換算濃度比率は、樹脂：シリカ=50%：50%であった。

【0111】

（3）解砕・分散化後の水スラリー中にはTEMで観察すると3次凝集体粒子は実質的に認められず2次粒子のみが認められた。またスラリー中の微粒子の粒子径を、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所製、LA-920型）を用いて、シリカの相対光学屈折率（基準：水の屈折率）1.10という設定下で、平均粒子径を測定した結果、葉状シリカ2次粒子を含む粒子の平均粒子径は、150nmであった。また、このスラリーの粘度を、B型粘度計で測定したところ、0.12Pa・sであった。なお、葉状シリカ2次粒子を含む粒子の粒子径は、50～1000nmに分布していた。

【0112】

（4）

①上記の解砕・分散化後のスラリー、すなわち、葉状シリカ2次粒子を含有する硬化性組成物の加温貯蔵安定性を、JIS K5400に定めてある方法により、35℃、90日間、静置保存して調べた。35℃、90日間、静置保存した後の液の状態を観察したが、容器底部にシリカの沈降堆積は、全く認められなかった。

【0113】

②また、ガラス板（ソーダ石灰ガラス、70mm×150mm×2mm厚み）を用意し、上記の加温保存安定性試験の前後の硬化性組成物を、バーコーター塗布法（JIS K5400）で、#80バーコーター（江藤機械社製）を用いて、それぞれ塗布し、室温で24時間乾燥して、それぞれ乾燥硬化塗膜の試験片とした。塗布量は、固形分換算で約20g/m²とした。

【0114】

加温保存安定性試験の前後の硬化性組成物を用いて得られた乾燥硬化塗膜の評価を行ったところ、加温保存安定性試験前後の組成物について、得られた塗膜の外観は、いずれも平滑であり、差は認められなかった。

【0115】

③さらに加温保存安定性試験の前後の硬化性組成物について実施例1と同様にし、鉛筆硬度、碁盤目剥離試験を行った。また、塗膜の透明性を、ヘイズメーターで測定した。

結果を表2に示した。

【0116】

【表2】

	鉛筆硬度	碁盤目剥離試験	ヘイズ
加温保存安定性試験前	4H	10点	20.30
加温保存安定性試験後	4H	10点	20.31

【0117】

表から明らかなように、硬化性組成物の鉛筆硬度、碁盤目剥離性（密着性）は保存後に劣化しておらず、その造膜性が変わらないことを示す。また、ヘイズが低下していないことは、2次粒子の積層構造の粒子形態が破壊されておらず、当該粒子は膜中で配向していることを示す。

【0118】

〔実施例3〕（合成例1のシリカ3次凝集体の湿ケーキから葉状シリカ2次粒子を含む硬化性組成物の製造）

(1) 合成例1に示した遠心分離機による濾過・水洗後のシリカ3次凝集体の湿ケーキ1650g(固形分濃度:30.3質量%)にイオン交換水を加えてリバルブし、さらに水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH調整したシリカ3次凝集体粒子の水スラリー(固形分15質量%、pH10)3333gを調製した。このスラリーの状態では、コールターカウンターによる平均粒径は $7.2\mu\text{m}$ であり、B型粘度計による粘度は、 $0.010\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。当該スラリーの水分を蒸発乾固させた後、乾燥固体中のシリカ及びナトリウムを分析したところ、 SiO_2 単位質量基準のナトリウム量は、16500ppmであった。

【0119】

(2) 次に、上記のシリカ3次凝集体粒子の水スラリー3333gに、旭硝子社製、フッ素樹脂系水性エマルジョン(商品名:ルミフロンFE4200、樹脂固形分濃度50質量%、pH7.6)1000gを加え、さらに水667gを加えて、攪拌羽根付きの攪拌槽で攪拌して、混合スラリー液を調整した。

【0120】

このスラリー液を、媒体攪拌ビーズミル(シンマルエンタープライゼズ社製、ダイノミルKDL-PILOT A型(ベッセル容量1.4L、直径0.5mmジルコニアビーズ70%充填))でシャフト回転数3400rpm、流量10L/hで2時間連続循環させ、当該シリカ3次凝集体粒子を水性エマルジョン状態の有機高分子物質であるフッ素樹脂の存在下に、葉状シリカ2次粒子への解砕・分散化を行った。

【0121】

上記解砕・分散処理後の水スラリー中の樹脂濃度は、10.8質量%、葉状シリカ2次粒子濃度は、10.8質量%であり、固形分換算濃度比率は、樹脂:シリカ=50%:50%であった。

【0122】

(3) 解砕・分散化後の水スラリー中にはTEMで観察すると3次凝集体粒子は実質的に認められず2次粒子のみが認められた。またスラリー中の微粒子の粒径を、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置(堀場製作所製、LA-920型)を用いて、シリカの相対光学屈折率(基準:水の屈折率)1.10という設定

下で、平均粒子径を測定した結果、葉状シリカ 2 次粒子を含む粒子の平均粒子径は、150 nmであった。また、このスラリーの粘度を、B 型粘度計で測定したところ、0.029 Pa・s であった。なお、葉状シリカ 2 次粒子を含む粒子の粒径は、50~1000 nm に分布していた。

【0123】

(4)

①上記の解砕・分散化後のスラリー、すなわち、葉状シリカ 2 次粒子を含有する硬化性組成物の加温貯蔵安定性を、JIS K5400 に定めてある方法により、35℃、90 日間、静置保存して調べた。35℃、90 日間、静置保存した後の液の状態を観察したが、容器底部にシリカの沈降堆積は、全く認められなかった。

【0124】

②また、ガラス板（ソーダライムガラス、70 mm×150 mm×2 mm 厚み）を用意し、上記の加温保存安定性試験の前後の硬化性組成物を、バーコーター塗布法（JIS K5400）で、#80 バーコーター（江藤機械社製）を用いて、それぞれ塗布し、室温で 24 時間乾燥し、それぞれ乾燥硬化塗膜の試験片とした。塗布量は、固形分換算で約 20 g/m²とした。

【0125】

加温保存安定性試験の前後の硬化性組成物を用いて得られた乾燥硬化塗膜の評価を行ったところ、得られた塗膜の外観は、加温保存安定性試験前後でいずれも平滑であり、差は認められなかった。

【0126】

③さらに加温保存安定性試験の前後の硬化性組成物を用いて、実施例 1 と同様に、鉛筆硬度、碁盤目剥離試験を行った。また、塗膜の透明性を、ヘイズメーターで測定した。

結果を表 3 に示した。

【0127】

【表3】

	鉛筆硬度	基盤目剥離試験	ヘイズ
加温保存安定性試験 前	2H	10点	25.14
加温保存安定性試験 後	2H	10点	25.13

【0128】

表から明らかなように、硬化性組成物の鉛筆硬度、基盤目剥離性（密着性）は保存後に劣化しておらず、その造膜性が変わらないことを示す。また、ヘイズが低下していないことは、2次粒子の積層構造の粒子形態が破壊されておらず、当該粒子は膜中で配向していることを示す。

【0129】

〔実施例4〕（合成例1のシリカ3次凝集体の湿ケーキから葉状シリカ2次粒子を含む硬化性組成物の製造）

（1）合成例1に示した遠心分離機による濾過・水洗後のシリカ3次凝集体粒子の湿ケーキ1650g（固形分濃度：30.3質量％）にイオン交換水を加えてリパルプし、さらに水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH調整したシリカ3次凝集体粒子の水スラリー（固形分15質量％、pH8.5）3333gを調製した。このスラリーの状態では、コールターカウンターによる平均粒径は7.2 μ mであり、B型粘度計による粘度は、0.010Pa・sであった。当該スラリーの水分を蒸発乾固させた後、乾燥固体中のシリカ及びナトリウムを分析したところ、SiO₂単位質量基準のナトリウム量は、13200ppmであった。

【0130】

（2）次に、上記のシリカ3次凝集体粒子の水スラリー3333gに、ジェイ・エス・ピー社製、フローポリッシュ用アクリル樹脂系水性エマルジョン（商品名：ACHIEVE、樹脂固形分濃度18質量％、pH8.5）2778gを加え、攪拌羽根付きの攪拌槽で攪拌して、混合スラリー液を調整した。

【0131】

このスラリー液を、媒体攪拌ビーズミル（シンマルエンタープライゼズ社製、

ダイノームILKDL-PILOT A型（ベッセル容量1.4 L、直径0.5 m mジルコニアビーズ70%充填）でシャフト回転数3400 rpm、流量10 L/hで3回通過させ、当該シリカ3次凝集体粒子を水性エマルジョン状態の有機高分子物質であるアクリル樹脂の存在下に、葉状シリカ2次粒子への解砕・分散化を行った。

【0132】

上記解砕・分散処理後の水スラリー中の樹脂濃度は、8.2質量%、葉状シリカ2次粒子濃度は、8.2質量%であり、固形分換算濃度比率は、樹脂：シリカ＝50%：50%であった。

【0133】

（3）解砕・分散化後の水スラリー中にはTEMで観察すると3次凝集体粒子は実質的に認められず2次粒子のみが認められた。またスラリー中の微粒子の粒子径を、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所製、LA-920型）を用いて、シリカの相対光学屈折率（基準：水の屈折率）1.10という設定下で、平均粒子径を測定した結果、葉状シリカ2次粒子を含む粒子の平均粒子径は、130 nmであった。また、このスラリーの粘度を、B型粘度計で測定したところ、0.03 Pa・sであった。なお、葉状シリカ2次粒子を含む粒子の粒径は、50～1000 nmに分布していた。

【0134】

また、上記解砕・分散化後の水スラリーの試料を、純水で約100倍に希釈し、コロジオン膜にサンプリングしTEM観察を行った。図1は、その結果を示すTEM写真であるが、当該スラリー中には、粒子径20～200 nmの、球形粒子からなるアクリル系樹脂の粒子A、及び面径が50～800 nm程度の葉状のシリカ2次粒子Bの両者が観察された。

【0135】

当該シリカ2次粒子は、シリカ薄片1次粒子が数枚重なった粒子が主として観察された（ウルトラミクロトームで超薄切片を作成した場合の薄片1次粒子の1枚の厚みは、1～10 nm程度である。）。また、粒子の中には、一部、シリカ薄片1次粒子が単体として存在するものも観察された。

【0136】

(4)

①上記の解砕・分散後の水スラリー100gに、上記のジェイ・エス・ピー社製、フロアーポリッシュ用アクリル樹脂系水性エマルジョン（商品名：ACHIEVE、樹脂固形分濃度18質量%、pH8.5）818gをさらに添加して、攪拌羽根付きの攪拌槽で攪拌して、実用上好ましい程度まで希釈された混合スラリー液を調整した。

【0137】

当該希釈された水スラリー中の樹脂濃度は、16.9質量%、葉状シリカ2次粒子濃度は、0.9質量%であり、固形分換算濃度比率は、樹脂：シリカ=95%：5%であった。また、このスラリーの粘度を、B型粘度計で測定したところ、0.008Pa・sと低粘度であった。

【0138】

②次に、上記の解砕・分散化後のスラリー、すなわち、葉状シリカ2次粒子を含有する希釈された当該硬化性組成物の加温貯蔵安定性を、JIS K5400に定めてある方法により、35℃、90日間、静置保存して調べた。35℃、90日間、静置保存した後の液の状態を観察したが、容器底部にシリカの沈降堆積は、全く認められなかった。

【0139】

③また、ガラス板（ソーダライムガラス、70mm×150mm×2mm厚み）を用意し、上記の加温保存安定性試験の前後の希釈された当該硬化性組成物を、バーコーター塗り法（JIS K5400）で、#120バーコーター（江藤機械社製）を用いて、それぞれ塗布し、室温で24時間乾燥してそれぞれ試験片とした。塗布量は、固形分換算で約20g/m²であった。

【0140】

加温保存安定性試験の前後の希釈された当該硬化性組成物を用いて得られた乾燥硬化塗膜の評価を行ったところ、加温保存安定性試験前後の組成物について、得られた塗膜の外観は、いずれも平滑であり、差は認められなかった。

【0141】

④さらに、保存安定性試験前後の希釈された当該硬化性組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、鉛筆硬度、基盤目剥離試験を行った。また、塗膜の透明性を、ヘイズメーターで測定した。

結果を表 4 に示した。

【0142】

【表 4】

	鉛筆硬度	基盤目剥離試験	ヘイズ
加温保存安定性試験前	F	10 点	4.60
加温保存安定性試験後	F	10 点	4.59

【0143】

表から明らかなように、硬化性組成物の鉛筆硬度、基盤目剥離性（密着性）は保存後に劣化しておらず、その造膜性が変わらないことを示す。また、ヘイズが低下していないことは、2 次粒子の積層構造の粒子形態が破壊されておらず、当該粒子は膜中で配向していることを示す。

【0144】

（5）本実施例における当該希釈された硬化性組成物であるシリカ 2 次粒子を含有するアクリル樹脂系の水性エマルションは、フローアポリッシュ用途であるため、さらにその加温保存安定性試験も行った。すなわち、当該希釈された組成物について、J I S K 3 9 2 0 に定めるフローアポリッシュ試験方法の貯蔵安定性の促進条件による貯蔵安定性試験（45℃、30 日間静置）についても試験した。

【0145】

この結果、45℃、30 日間、静置下保存した後の液の状態は、容器底部にシリカの沈降堆積は、全く認められないことが確認された。

【0146】

〔比較例 1〕

（1）合成例 1 に示した遠心分離機による濾過・水洗後のシリカ 3 次凝集体粒子の湿ケーキ 1650 g（固形分濃度：30.3 質量％）にイオン交換水を加えて

リパルプし、さらに水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pH調整したシリカ3次凝集体粒子の水スラリー（固形分15質量%、pH8.5）3333gを調製した。このスラリーの状態では、コールターカウンターによる平均粒径は7.2 μm であり、B型粘度計による粘度は、0.010 Pa \cdot sであった。

【0147】

（2）次にこのシリカ3次凝集体粒子を含む水スラリーを媒体攪拌ビーズミル（シンマルエンタープライゼズ社製、ダイノミルKDL-PILOT A型（ベッセル容量1.4 L、直径0.5 mmジルコニアビーズ80%充填））でシャフト回転数3400 rpm、流量10 L/hで3回通過させ、シリカ3次凝集体粒子の解砕・分散化を行ない、固形分濃度15質量%の葉状シリカ2次粒子の水スラリーを得た。このスラリーのpHは、8.5であった。

【0148】

解砕・分散化後のスラリー中の微粒子について、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所製、LA-920型）を用いて、シリカの相対光学屈折率（基準：水の屈折率）1.10という設定下で測定した平均粒子径は、540 nmであった。粘度をB型粘度計で測定したところ、0.1 Pa \cdot sであった。また、葉状シリカ2次粒子の粒径は、200~3000 nmに分布していた。

【0149】

また、当該スラリーの水分を、蒸発乾固させた後、乾燥固体中のシリカ及びナトリウムを分析したところ、SiO₂単位質量基準のナトリウム量は、13200 ppmであった。

【0150】

（2）次に、上記の葉状シリカ2次粒子の水スラリー1000gと、ジェイ・エス・ピー社製、フローアポリッシュ用アクリル樹脂系水性エマルジョン（商品名：ACHIEVE、樹脂固形分濃度18質量%、pH8.5）15833gとを、攪拌羽根付きの攪拌槽で攪拌して、葉状シリカ2次粒子を含有する硬化性組成物のスラリー液を調整し、実施例4と同じく実用上好ましい濃度にした。

【0151】

このスラリー液中の樹脂濃度は、16.9質量%、葉状シリカ2次粒子濃度は

、0.9質量%であり、固形分換算濃度比率は、樹脂：シリカ＝95質量%：5質量%であった。また、このスラリーの粘度を、B型粘度計で測定したところ、0.009Pa・sであった。

【0152】

(3) 上記実用上好ましい濃度の当該硬化性組成物の加温貯蔵安定性を、実施例1と同様にして、35℃、90日間、静置保存して調べた。しかしながら、35℃、90日間、静置保存した後には、容器底部には、顕著なシリカの沈降堆積が認められた。

【0153】

(4) さらに、本比較例のアクリル樹脂の水性エマルジョンを含む上記の当該硬化性組成物は、フローポリッシュ用途であるため、実施例4と同様にしてフローポリッシュ試験方法の貯蔵安定性の促進条件による貯蔵安定性試験（45℃、30日間静置）についても試験した。

【0154】

しかしながら、45℃、30日間、静置下保存した後の液の状態は、容器底部にシリカの沈降堆積が、顕著に認められることがわかった。

【0155】

【発明の効果】

本発明によれば、高い保存安定性（耐沈降分離性）を有する、葉状シリカ2次粒子及び有機高分子物質を含有する水性の硬化性組成物及びその製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

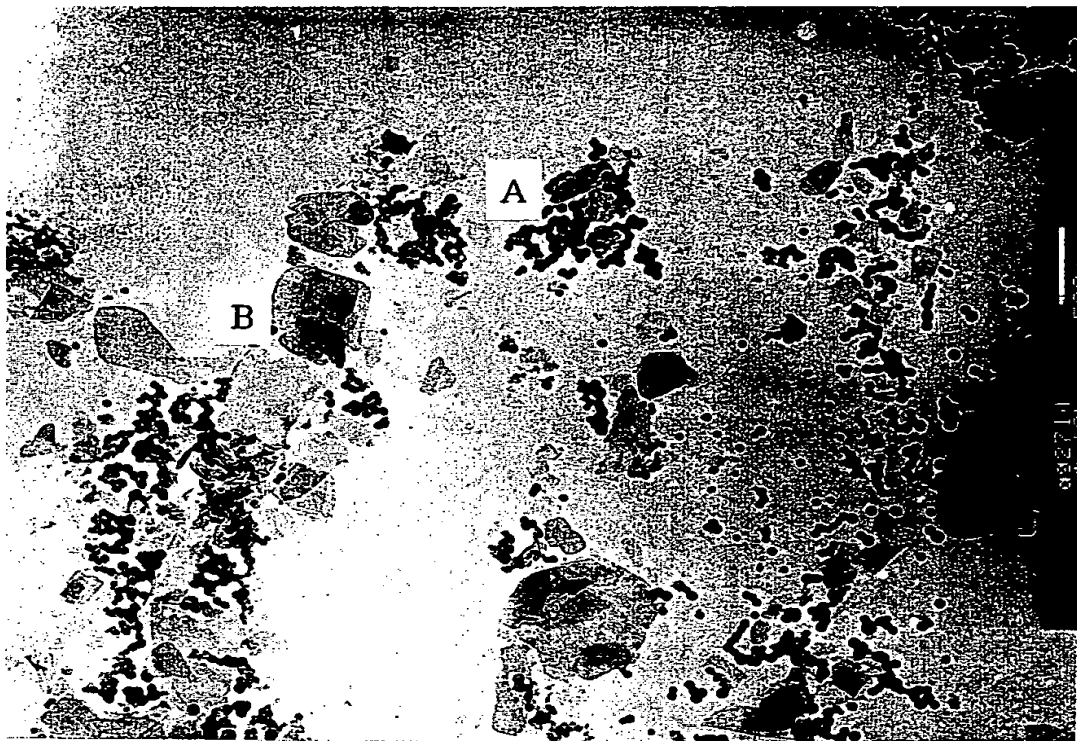
【図1】

図1は、本発明の硬化性組成物中の粒子のTEM写真である。

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い保存安定性（耐沈降分離性）を有する、葉状シリカ 2 次粒子及び有機高分子物質を含有する水性の硬化性組成物及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 3 次粒子からなる鱗片状シリカ 3 次凝集体粒子を、水性エマルション状態の有機高分子物質の存在下に、湿式で解砕・分散化することにより高い保存安定性を有する水性の硬化性組成物を製造する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [390005728]

1. 変更年月日 1990年10月12日

[変更理由] 新規登録

住 所 福岡県北九州市若松区北湊町13番1号

氏 名 洞海化学工業株式会社